

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/05710 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C02F 1/42** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/06556**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
199 33 696.2 17. Juli 1999 (17.07.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DYNEON GMBH & CO. KG [DE/DE]; 84504 Burgkirchen (DE)**.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BURKARD, Georg [DE/DE]; Trostberger Strasse 107, 84503 Altötting (DE). HINTZER, Klaus [DE/DE]; Lindenstrasse 16a, 84556 Kastl (DE). LÖHR, Gernot [DE/DE]; Schneibsteinstrasse 6, 84508 Burgkirchen (DE).**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DYNEON GMBH & CO. KG; D-84504 Burgkirchen (DE).**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR RECOVERING FLUORINATED EMULSIFIERS FROM AQUEOUS PHASES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG FLUORIERTER EMULGATOREN AUS WÄSSRIGEN PHASEN**

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for recovering fluorinated emulsifiers from an aqueous phase containing small quantities of fluoro-polymer particles. According to the inventive method, the aqueous phase is treated with a small quantity of a non-ionic surface-active agent, the treated aqueous phase is brought into contact with an anionic exchanger resin, and the adsorbed emulsifier is separated from the exchanger resin. The fine particle fluoro polymer can be quantitatively precipitated in the untreated aqueous phase or the eluate.

(57) **Zusammenfassung:** Fluorierte Emulgatoren können aus einer wässrigen Phase zurückgewonnen werden, die kleine Mengen an Fluorpolymerteilchen enthält, indem man die wässrige Phase mit einer geringen Menge eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels behandelt, die so eingestellte wässrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt und den adsorbierten Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt. Hierbei kann in der unbehandelten wässrigen Phase oder dem Eluat das feinteilige Fluorpolymer mit Flockungsmitteln quantitativ gefällt werden.

**WO 01/05710 A1**



Beschreibung

5

Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter  
Emulgatoren aus wäßrigen Phasen

10

Die Erfindung betrifft die Aufarbeitung von Abwässern, insbesondere von schwach belasteten Abwässern, die fluorierte Emulgatoren enthalten, wie sie bei der Polymerisation fluorierter Monomerer eingesetzt werden, da sie keine telogenen Eigenschaften haben. Vor allem werden die Salze, vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze, von perfluorierten oder teilfluorierten Alkancarbonsäuren oder -sulfonsäuren verwendet. Diese Verbindungen werden durch Elektrofluorierung oder durch die Telomerisation fluorierter Monomerer hergestellt, was mit hohem Aufwand verbunden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diese Wertstoffe aus Abwässern wiederzugewinnen.

25

Aus der US-A-5 442 097 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Carbonsäuren in verwertbarer Form aus verunreinigten Ausgangsmaterialien bekannt, wobei man aus diesen Materialien im wäßrigen Medium mit einer hinreichend starken Säure die fluorierte Carbonsäure nötigenfalls freisetzt, diese mit einem geeigneten Alkohol umsetzt und den gebildeten Ester abdestilliert. Als Ausgangsmaterial kann hierbei eine Polymerisationsflotte dienen, insbesondere aus der sogenannten Emulsionspolymerisation, bei der das Fluorpolymer in Form kolloidaler Teilchen mit Hilfe relativ hoher Mengen an Emulgator hergestellt wird. "Polymerisationsflotte" ist hierbei das Abwasser, das bei der Isolierung des Fluorpolymers durch Koagulation (ohne weitere Verfahrensschritte wie Wäschchen) anfällt. Dieses

Verfahren hat sich sehr gut bewährt, setzt aber eine gewisse Konzentration an fluorierter Carbonsäure im Ausgangsmaterial voraus.

5 Die destillative Rückgewinnung der fluorierten Carbonsäuren kann auch in Abwesenheit von Alkoholen durchgeführt werden. Bei dieser Verfahrensvariante wird die Fluorcarbonsäure in Form eines hochkonzentrierten Azeotrops abdestilliert. Diese Verfahrensvariante ist aber aus energetischen Gründen technisch nicht  
10 vorteilhaft. Außerdem ist das resultierende Abwasser stärker belastet als vor der Behandlung.

15 Aus der DE-A-20 44 986 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Perfluorcarbonsäuren aus verdünnter Lösung bekannt, wobei man die verdünnte Lösung der Perfluorcarbonsäuren in Adsorptionskontakt mit einem schwachbasischen Anionen-Austauscherharz bringt und dadurch die in der Lösung enthaltene Perfluorcarbonsäure an das Anionen-  
20 Austauscherharz adsorbiert, das Anionen-Austauscherharz mit einer wäßrigen Ammoniaklösung eluiert und damit die adsorbierte Perfluorcarbonsäure in das Elutionsmittel überführt und schließlich die Säure aus dem Eluat gewinnt. Für eine vollständige Elution werden jedoch  
25 relativ große Mengen an verdünnter Ammoniaklösung benötigt und außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitraubend. Diese Nachteile überwindet das aus der US-A-4 282 162 bekannte Verfahren zur Elution von an Anionenaustauschern adsorbierten fluorierten  
30 Emulgatorsäuren, bei dem die Elution der adsorbierten fluorierten Emulgatorsäure aus dem Anionenaustauscher mit einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel vorgenommen wird. Bei diesem Verfahren wird durch den Einsatz der Säure gleichzeitig  
35 die Regeneration des Austauscherharzes bewirkt.

Die Verwendung von Anionen-Austauscherharzen bei der Abwasserbehandlung im technischen Maßstab wird essentiell behindert durch die Anwesenheit von Fluoropolymer-Latex-Partikel. Die Latex-Partikel sind anionisch stabilisiert und werden folglich im Anionen-Austauscherharz koaguliert. Dadurch wird die Austauscherkolonne verstopft.

Diese Schwierigkeit überwindet ein vorgeschlagenes  
10 Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit einem Tensid beziehungsweise einer oberflächenaktiven Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionentauscherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert  
15 (WO-A-99/62830). In den Beispielen werden nichtionische Tenside in einer Konzentration von 100 bis 400 mg/l eingesetzt.

20 Es wurde nun ein Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus einer wässrigen Phase gefunden, wobei diese wässrige Phase neben dem Emulgator kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen sowie gegebenenfalls weitere  
25 Substanzen enthält, wobei man

- einen oberen Konzentrationswert eines nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt, unterhalb dem keine weitere Abnahme in der Desorption des an einen Anionenaustauscher gebundenen Emulgators auftritt,
- die wässrige Phase auf eine Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer Koagulation der Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,

- die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt, um die Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu bewirken und
- den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.

5

Die geeignete Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist abhängig von der Art des Polymers, vom oberflächenaktiven Mittel und gegebenenfalls von weiteren in der wäßrigen Phase enthaltenen Stoffen. Es ist deshalb ratsam, für jedes zu behandelnde Abwasser die geeigneten Konzentrationsgrenzen an dem nichtionischen oberflächenaktiven Mittel zu bestimmen. Üblicherweise genügt eine Konzentration von höchstens 10 ppm, meistens eine Konzentration im Bereich von 5 bis 0,1 ppm.

10

Da es sich - wie vorstehend genannt - bevorzugt um schwach belastete Abwässer handelt, die erfindungsgemäß bearbeitet werden können, werden sinnvollerweise nur so wenig Hilfschemikalien wie nötig dem Abwasser zugesetzt, um nicht eine neue Belastung für die weitere Aufarbeitung des Abwassers herbeizuführen. Will man andererseits in der industriellen Praxis, bei der gegebenenfalls Gemische verschiedener Abwässer vereinigt aufgearbeitet werden, die jeweilige Bestimmung der Grenzwerte vermeiden, so kann man in der Regel mit einem Mittelwert von etwa 3 ppm problemlos arbeiten.

15

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes geringer Mengen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist neben der Vermeidung unnötiger Kosten auch die Unterdrückung des Schäumens, das im industriellen Maßstab sehr lästig sein kann und gegebenenfalls eine weitere Belastung des Abwassers mit Schaumämpfern erfordert.

20

25

30

35

Bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie  
Polytetrafluorethylen, Fluorthermoplasten und  
Fluorelastomeren werden die Polymeren durch Koagulation  
abgetrennt, wobei diese mechanisch mit hohen  
5 Scherverhältnissen oder chemisch durch Fällen mit  
Mineralsäuren oder anorganischen Salzen erfolgt. Die  
koagulierten Fluorpolymeren werden üblicherweise  
agglomeriert und mit Wasser gewaschen. So ergeben sich  
relativ hohe Mengen an Prozeßabwässern, nämlich  
10 üblicherweise etwa 5 bis 10 t Abwässer pro 1 t  
Fluorpolymer. Bei diesen Prozeßschritten wird der  
fluorierte Emulgator zum größten Teil ausgewaschen und  
findet sich so im Abwasser. Die Konzentration beträgt  
üblicherweise wenige Millimol pro Liter entsprechend zu  
15 etwa 1000 ppm. Neben den bereits genannten Bestandteilen  
enthält das Abwasser weiterhin Chemikalien aus der  
Polymerisation wie Initiatoren und Puffer, die etwa in  
der gleichen Größenordnung wie der Emulgator vorliegen  
und sehr geringe Mengen an Fluorpolymer-Latex-Teilchen,  
20 die nicht koaguliert wurden. Der Anteil dieser Latex-  
Partikel im Abwasser ist üblicherweise unter 0,5 Gew.-%.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Herstellung der  
fluorierten Emulgatoren mit hohem Aufwand verbunden ist,  
25 zumal diese Stoffe in hoher Reinheit eingesetzt werden  
müssen. Weiterhin sind diese Emulgatoren biologisch  
schwer abbaubar, weshalb eine möglichst vollständige  
Abtrennung aus dem Abwasser geboten erscheint. Das  
erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine praktisch  
30 quantitative Rückgewinnung auch aus den vorstehend  
definierten, schwach belasteten Abwässern.

Ein weiterer Vorteil der geringen Konzentrationen an  
nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist die  
35 wirksamere Abtrennung der Latex-Partikel aus dem

anionenausgetauschten Abwasser. Vorteilhaft werden diese Partikel mit geringen Mengen organischer Flockungsmittel koaguliert, wobei es sich gezeigt hat, daß die Menge an erforderlichem Flockungsmittel mit steigender  
5 Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel steigt. Die so erhaltenen, nun mit geringen Mengen an oberflächenaktivem Mittel und Flockungsmittel belasteten Fluorpolymere können in Baustoffen verwendet werden und müssen deshalb nicht aufwendig aufgearbeitet oder  
10 deponiert werden.

Als nichtionische oberflächenaktive Mittel eignen sich die handelsüblichen Oxethylate und Oxpropylate von organischen Hydroxyverbindungen, wobei aus Gründen des  
15 Umweltschutzes nichtaromatische Oxalkylate bevorzugt werden. Bevorzugt werden deshalb Oxethylate von langkettigen Alkoholen eingesetzt.

Organische Flockungsmittel sind zum Beispiel beschrieben  
20 in Encycl. Polym. Sci. Engng., Wiley Interscience, New York 7, 211 (1987).

Bei den organischen Flockungsmitteln handelt es sich vorteilhaft um kationische Produkte, beispielsweise  
25 Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

Kationische Tenside, wie zum Beispiel Didecyldimethylammoniumchlorid, können ebenfalls zur Ausfällung der nichtionischen stabilisierten  
30 Latex-Partikel benutzt werden. Ihre Verwendung im technischen Maßstab ist aber problematisch, weil bei unsachgemäßer Durchführung der Fällung eine Umladung der Partikel zu kationisch stabilisierten Latex-Partikel überlagert ist. Dadurch wird der Fällgrad erheblich  
35 vermindert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

5       Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden Abwässer mechanisch koagulierter Polymerdispersionen eingesetzt, die circa 90 Gew.-% der bei der Polymerisation eingesetzten 10 Perfluoroctansäure sowie Latex-Partikel enthielten. Sie sind nicht mit Waschwässern der agglomerierten Harze verdünnt. Untersucht wurden Abwässer aus der Polymerisation von Tetrafluorethylen mit Ethylen, Perfluor(n-propyl-vinyl)ether, Hexafluorpropen und eines 15 Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid sowie Mischungen solcher Abwässer. Da es sich zeigte, daß Abwässer der genannten Terpolymer sowie der Copolymer aus Tetrafluorethylen und des genannten Ethers sowie des Ethylens eher zu Verstopfungen der 20 Austauschersäule führten, wurden diese Abwässer näher untersucht.

Die Dimensionen der Anionenaustauschersäule waren: Höhe 5 cm, Durchmesser 4 cm, Füllmenge 500 ml, 25 Durchflußgeschwindigkeit 0,5 bis 1 l/h, Arbeitsweise: von oben nach unten. Eingesetzt wurde ein handelsüblicher, starkbasischer Ionenaustauscher ④AMPERLITE IRA 402, Kapazität: 1,2 mmol/ml.

30       Ein Zusetzen der Säule wurde festgestellt, in dem die Durchflußgeschwindigkeit unter konstantem hydrostatischem Druck kontrolliert wurde. Die Versuche wurden bis zum Durchbruch der Perfluoroctansäure durchgeführt. Ein typischer Versuch im Labormaßstab erforderte eine Menge 35 bis zu 150 l. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde am

Beginn und am Ende durch Wägen des ausgetauschten Abwassers für eine gegebene Zeit bestimmt. Eine Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit von unter 20 % am Ende des Versuchs wurde als annehmbar erachtet. Zu Beginn des Versuchs war das Anionen-Austauscherharz in der OH<sup>-</sup>-Form. Die Bestimmungsgrenze für die Perfluoroctansäure war 5 ppm.

10 Beispiel 1

Eingesetzt wurde ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation des Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid mit 0,3 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen und 0,1 Gew.-% Perfluoroctansäure. Eingesetzt wurde ein handelsübliches p-Octylphenol-oxethylat <sup>®</sup>TRITON X 100 (Rohm & Haas, CAS-Nr. 9002-93-1).

20 Tabelle 1

Konzentration <sup>®</sup> TRITON [ppm]	50	10	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
Zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
Am Ende	0,9	0,95	1,0	1,0
Konzentration an Perfluoroctansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	32	20	< 5	< 5
125 l	> 100	17	11	7
150 l	-	> 100	> 100	> 100

Die Perfluoroctansäure-Konzentrationen nahe dem Durchbruch zeigen ein "Auslaufen" bei höheren Konzentrationen des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels. Die nominelle Ionenaustauscherkapazität scheint bei höheren Konzentrationen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel herabgesetzt.

5

### Beispiel 2

10

Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abwandlung, daß als nichtionisches oberflächenaktives Mittel ein handelsüblicher Fettalkoholpolyglykolether ®GENAPOL X 080 (Hoechst AG) eingesetzt wurde.

15

Tabelle 2

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	300	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	125	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	0,9	0,95	0,95
Konzentration an Perfluoroctansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	23	18	< 5	< 5
125 l	> 100	> 100	12	8
150 l	-	-	> 100	> 100

## Beispiel 3

5 Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Perfluor(n-propyl-vinyl)ether mit einem Gehalt an 0,1 Gew.-% Perfluoroctansäure und 0,4 Gew.-% Polymer-Latex-Partikeln eingesetzt wurde.

10 Tabelle 3

Konzentration <sup>®</sup> GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	1,0	0,9
Konzentration an Perfluoroctansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	15	7	9
150 l	> 100	> 100	> 100

## Beispiel 4

15 Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Ethylen mit 0,2 Gew.-% Perfluoroctansäure und 20 0,6 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen eingesetzt wurde.

Tabelle 4

Konzentration <sup>®</sup> GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durch- gesetztem Abwasser [l]	75	75	75
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	0,5	0,5	0,5
am Ende	0,45	0,45	0,45
Konzentration an Perfluor- octansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	35	12	10
150 l	> 100	> 100	> 100

## 5 Beispiel 5

Die in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Abwässer wurden mit dem handelsüblichen organischen Flockungsmittel <sup>®</sup>MAGNOFLOC 1697 (Polydiallyldimethylammoniumchlorid, 10 Allied Colloids Company) behandelt. Die minimale Konzentration des Flockungsmittels für eine quantitative Fällung der Latex-Partikel wurde durch Titration bestimmt. Eine 0,1gew.%ige Lösung des Flockungsmittels wurde tropfenweise zu dem Austauscher-Eluat unter mildem 15 Rühren gegeben. Die Latex-Partikel werden praktisch momentan gefällt und setzen sich sehr schnell ab. Das Eintropfen wird beendet, wenn kein weiterer Niederschlag mehr beobachtet wird. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

**Tabelle 5: PFOS-freies Prozeßabwasser  
(PFOS-Konzentration < 5 ppm)**

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
©GENAPOL									
Konzentration [ppm]	300	30	3	300	30	3	300	30	3

  

Minimale Konzentration an Flockungsmittel [ppm]	23	3,5	2,6	27	3,0	2,7	35	9	7,7
---	----	-----	-----	----	-----	-----	----	---	-----

5

**Tabelle 6: Unbehandeltes Prozeßabwasser  
(PFOS-Konzentration circa 1000 ppm)**

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
©GENAPOL Konzentration [ppm]	-	3	30	-	3	30	-	3	30
Minimale Konzentration an Flockungsmittel [ppm]	4,6	6	10	8,3	10	15	8,0	10	13

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - einen oberen Konzentrationswert eines nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt, unterhalb dem keine weitere Abnahme in der Desorption des an einen Anionenaustauscher gebundenen Emulgators auftritt,
  - die wäßrige Phase auf eine Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer Koagulation der Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,
  - die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt, um die Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu bewirken und
  - den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.
2. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Phase auf eine Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen 10 ppm und einer niedrigeren noch zur Vermeidung einer Koagulation der Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt, die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt, um die Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu bewirken und den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Konzentration des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels von 5 bis 0,1 ppm beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische oberflächenaktive Mittel nicht aromatisch ist.
- 10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das nichtionische oberflächenaktive Mittel ein Fettalkoholoxethylat ist.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei zu der wäßrigen Phase eine wirksame Menge eines organischen Flockungsmittels zugegeben wird, um im wesentlichen die gesamten Fluorpolymer-Partikel auszufällen.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel ein organisches kationisches Flockungsmittel ist.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel der unbehandelten oder behandelten wäßrigen Phase zugesetzt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Jinal Application No

PCT/EP 00/06556

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C02F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 369 266 A (KUHLS JUERGEN ET AL) 18 January 1983 (1983-01-18) column 4, line 64 -column 5, line 11; claims 1,4,5,7 ---	1-8
P, A	WO 99 62858 A (SULZBACH REINHARD ;DYNEON GMBH (DE); FELIX BERND (DE); KAISER THOM) 9 December 1999 (1999-12-09) the whole document ---	1-8
P, A	WO 99 62830 A (DYNEON GMBH ;FELIX BERND (DE); KAISER THOMAS (DE); BUDESHEIM ARMIN) 9 December 1999 (1999-12-09) cited in the application the whole document -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 November 2000

28/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serra, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06556

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4369266	A 18-01-1983	DE 2908001	B	19-06-1980
		CA 1165926	A	17-04-1984
		DE 3061298	D	20-01-1983
		EP 0015481	A	17-09-1980
		JP 1607007	C	13-06-1991
		JP 2034971	B	07-08-1990
		JP 55120630	A	17-09-1980
WO 9962858	A 09-12-1999	DE 19824614	A	09-12-1999
		AU 4370199	A	20-12-1999
WO 9962830	A 09-12-1999	DE 19824615	A	09-12-1999
		AU 4370299	A	20-12-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06556

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C02F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 369 266 A (KUHLS JUERGEN ET AL) 18. Januar 1983 (1983-01-18) Spalte 4, Zeile 64 -Spalte 5, Zeile 11; Ansprüche 1,4,5,7 ----	1-8
P,A	WO 99 62858 A (SULZBACH REINHARD ;DYNEON GMBH (DE); FELIX BERND (DE); KAISER THOM) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) das ganze Dokument ----	1-8
P,A	WO 99 62830 A (DYNEON GMBH ;FELIX BERND (DE); KAISER THOMAS (DE); BUDESHEIM ARMIN) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. November 2000

28/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serra, R

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06556

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4369266 A	18-01-1983	DE	2908001 B		19-06-1980
		CA	1165926 A		17-04-1984
		DE	3061298 D		20-01-1983
		EP	0015481 A		17-09-1980
		JP	1607007 C		13-06-1991
		JP	2034971 B		07-08-1990
		JP	55120630 A		17-09-1980
WO 9962858 A	09-12-1999	DE	19824614 A		09-12-1999
		AU	4370199 A		20-12-1999
WO 9962830 A	09-12-1999	DE	19824615 A		09-12-1999
		AU	4370299 A		20-12-1999